

Rec'd PTO 17 JUN 2003

PCT/KR 06,320 2758
RO/KR 17.12.2003

REC'D 27 DEC 2003

WIPO

PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0086623
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 12월 30일
Date of Application

출원 인 : 주식회사 삼양사
Applicant(s) SAMYANG CORPOTATION

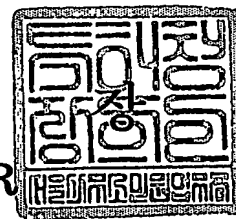
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2003 년 11 월 19 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

| | |
|------------|-------------------------------|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【참조번호】 | 0009 |
| 【제출일자】 | 2002.12.30 |
| 【발명의 명칭】 | 열가소성 엘라스토머 수지 |
| 【발명의 영문명칭】 | Thermoplastic elastomer resin |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 주식회사 삼양사 |
| 【출원인코드】 | 1-1998-001833-7 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 최규팔 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000563-8 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2001-060594-6 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 이은선 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000423-1 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2001-060595-3 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 조성환 |
| 【성명의 영문표기】 | CHO, Sung Hwan |
| 【주민등록번호】 | 670228-1056311 |
| 【우편번호】 | 302-740 |
| 【주소】 | 대전광역시 서구 만년동 초원아파트 103동 812호 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 김선웅 |
| 【성명의 영문표기】 | KIM, Sun Woong |
| 【주민등록번호】 | 670309-1481413 |
| 【우편번호】 | 306-777 |
| 【주소】 | 대전광역시 대덕구 송촌동 선비마을 308-205 |
| 【국적】 | KR |

【발명자】

【성명의 국문표기】 이준희
 【성명의 영문표기】 LEE, Jun Hee
 【주민등록번호】 701116-1448910
 【우편번호】 305-330
 【주소】 대전광역시 유성구 지족동 열매마을아파트 708동 704호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 손오건
 【성명의 영문표기】 SON, Oh Kwun
 【주민등록번호】 750110-1810517
 【우편번호】 305-804
 【주소】 대전광역시 유성구 신성동 142-22
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 임병호
 【성명의 영문표기】 LIM, Byung Ho
 【주민등록번호】 681027-1929411
 【우편번호】 305-755
 【주소】 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 137동 202호
 【국적】 KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
 최규팔 (인) 대리인
 이은선 (인)

【수수료】

| | | |
|----------|----------|----------|
| 【기본출원료】 | 20 면 | 29,000 원 |
| 【가산출원료】 | 5 면 | 5,000 원 |
| 【우선권주장료】 | 0 건 | 0 원 |
| 【심사청구료】 | 0 항 | 0 원 |
| 【합계】 | 34,000 원 | |

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 용융중합에 의해 제조된 열가소성 엘라스토머에 사슬 연장제 및 내가수분해제를 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 존재하에 도입하여 반응 압출시켜 분자량 및 가교도를 증가시킴으로써 제조된 것임을 특징으로 하는, 용융점도, 용융장력 및 내열성이 우수한 열가소성 엘라스토머 수지에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 열가소성 엘라스토머 수지는 자동차 부품용, 특히 등속 조인트 부츠용 및 벨로즈용으로 사용되기에 우수한 성질을 보유하고 있다.

【색인어】

열가소성 엘라스토머 수지, 등속 조인트 부츠

【명세서】**【발명의 명칭】**

열가소성 엘라스토머 수지 {Thermoplastic elastomer resin}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 용융점도, 용융장력 및 내열성이 우수하여 자동차 부품용, 특히 등속 조인트 부츠용 및 벨로즈용으로 사용되기에 적합한 새로운 열가소성 엘라스토머 수지 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 좀더 구체적으로, 본 발명은 디에틸렌글리콜 비스페놀-A(Diethylene Glycol Bisphenol-A, 이하 DEG-BPA)를 사용하여 용융중합하고, 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 디이소시아네이트 및 카보디이미드를 사용하여 반응 압출시켜 제조됨을 특징으로 하는, 우수한 성질을 보유한 열가소성 엘라스토머 수지 및 그의 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머(이하 TPE)는 저온 충격특성이 우수할 뿐 아니라, 내유성, 내화학성이 우수하여 자동차 분야 및 전기/전자 분야에 널리 이용되고 있다. 특히 자동차 부품용으로 널리 이용되고 있는 CR(Chloroprene Rubber)의 경우 내구성에 문제가 있다고 판단되어 근래에는 TPE로 대체되어 가고 있다. TPE는 CR에 비해 경량성, 내피로성, 내화학성, 내오존성이 우수하여 북미 및 유럽에서는 그 적용 범위가 확대되고 있다. 특히, 압출 블로잉 용 TPE의 경우에는 용융상태에서 블로잉 과정을 거쳐 생산되므로 용융상태의 수지가 우수한 용융점도(Melt Viscosity) 및 용융장력(Melt Tension)을 가져야 하며, 압출 블로잉되는 동안 성형품의 두께 분포가 일정하게 유지되어야 한다.

< > 일반적으로 TPE는 용융상태에서 낮은 용융점도 및 용융장력 때문에 압출 블로잉을 할 수 없으며, 분지제(Branching Agent)를 이용하여 용융중합 시 용융점도나 용융장력을 높일 수 있으나 충분치는 않다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 용융중합 후에 압출기에서 가교화제 등을 이용하여 용융점도 및 용융장력을 높이려 했으나, 일정한 물성을 얻을 수 없었다. 예를 들어, USP 4,071,503에서는 디이소시아네이트나 폴리카보디이미드를 이용하여 엘라스토머의 말단 그룹인 하이드록실 그룹과 카복실산 그룹(Carboxylic Acid Group)을 반응시켜 용융점도 및 용융장력을 향상시킴으로써 압출 블로잉이 가능한 TPE를 얻을 수 있었으나, 압출기에서의 체류 시간이 과도하게 길어 그 생산성에 문제가 있었고, USP 5,733,986에서는 TPE의 말단 그룹(End Group)인 하이드록실 그룹과 카복실산 그룹을 완전히 반응시키기 위하여 TPE의 말단 그룹의 수를 조정하여 이소시아네이트 그룹(Isocyanate Group)과 하이드록실 그룹과의 반응을 유도하고 카복실산 그룹과 폴리에폭시 화합물(Polyepoxy Compound)의 반응을 유도하여 블로잉용 TPE를 얻을 수 있었으나 내열성과 체류 시간의 문제는 여전히 해결되지 못하였다. 디이소시아네이트 그룹은 하이드록실 그룹과 빠른 반응성을 보이며, 폴리에폭시 화합물은 카복실산 그룹과 반응성이 빨라 점도 상승을 유도시킬 수는 있으나, 이들 그룹간의 반응속도 차이를 압출기에서 조절하기 위해서는 충분한 체류 시간을 가져야 하며, 이것은 생산성과 밀접한 관계를 갖게 된다. 특히, 디이소시아네이트는 사슬의 하이드록실 그룹과 주로 반응을 하게 되는데 압출기내에서의 체류 시간이 부족하게 되면 충분한 반응이 이루어지지 않으며, 그 결과 압출 블로잉시 미 반응된 디이소시아네이트에 의한 가스가 유발되는 문제가 있다. 또한 미 반응된 디이소시아네이트는 성형시 재용융되는 과정에서 계속적인 반응을 일으킬 수 있으며 이것은 성형조건의 조절

에도 영향을 미치게 된다. 따라서 디이소시아네이트의 반응은 완전히 이루어져야 하며, 반응성을 높여 제품 로트(Lot) 별 물성 편차를 최소화하여야 한다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <4> 상기한 바와 같은 문제점을 해결하고자 본 발명자들은 지속적인 연구를 수행하였으며, 그 결과 열가소성 엘라스토머를 제조함에 있어서, 방향족 디카복실산, 저급 디올, 폴리알킬렌옥사이드, 및 디에틸렌글리콜 비스페놀-A를 함유하는 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A)를 용융 중합으로 형성한 후, 분자량을 증가시켜 블로잉용으로 이용하기 위하여 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)와 함께 사슬 연장제 및 내가수분해제를 투입하면, 용융점도, 용융장력 및 내열성이 우수한 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-B)가 생성되는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- <5> 즉, 본 발명에서 반응 압출시 첨가되는 PBT는 이소시아네이트 그룹이 반응할 수 있는 하이드록실 그룹의 수를 최적으로 유지시켜 사슬 연장제(Chain Lengthening Agent)인 디이소시아네이트의 반응성을 최적으로 만들어 주고, 카복실산 그룹과 반응하여 내가수분해성을 증대시키기 위한 카보디이미드를 사용하므로, 트윈 스크류 압출기에서 사슬 연장제와 내가수분해제가 엘라스토머와 완전한 반응을 이루게 되어 내열성이 우수하고 제품물성에 편차가 없는 열가소성 엘라스토머를 제조할 수 있다.
- <6> 따라서, 본 발명의 목적은 방향족 디카복실산(Aromatic Dicarboxylic Acid), 저급 디올, 및 폴리알킬렌옥사이드와 함께 디에틸렌글리콜 비스페놀-A(DEG-BPA) 0.3~9.0중량%를 함유함을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A)를 제공하는 것이다.

- <7> 본 발명의 다른 목적은 상기 TPE-A와 함께 PBT, 디이소시아네이트 및 카보디이미드를 함유함으로써 용융점도, 용융장력 및 내열성이 우수하여 자동차 부품용, 특히 등속 조인트 부츠용 및 벨로즈용으로 사용되기에 적합한 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-B)를 제공하는 것이다.
- <8> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-B)의 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <9> 본 발명에 따른 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A)는 방향족 디카복실산, 저급 디올, 폴리알킬렌옥사이드, 및 디에틸렌글리콜 비스페놀-A(DEG-BPA)를 함유하며, 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-B)는 상기 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A)와 함께, 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 디이소시아네이트, 및 카보디이미드를 함유한다.
- <10> 열가소성 엘라스토머 수지는 경질의 하드 세그먼트(Hard Segment)와 연질의 소프트 세그먼트(Soft Segment)가 블록 공중합(Block Copolymerization)되어 있는 열가소성 고분자로서, 본 발명의 열가소성 엘라스토머 수지(TPE)에서는 경질의 하드 세그먼트 성분으로 방향족 디카복실산과 저급 디올이 사용되며, 연질의 소프트 세그먼트로 폴리알킬렌옥사이드(Polyalkylene Oxide)가 사용된다.
- <11> 방향족 디카복실산으로는 테레프탈산(Terephthalic Acid, TPA), 이소프탈산(Isophthalic Acid, IPA), 1,5-디나프탈렌 디카복실산(1,5-Dinaphthalenedicarboxylic Acid, 1,5-NDCA), 2,6-디나프탈렌 디카복실산(2,6-Dinaphthalenedicarboxylic Acid, 2,6-NDCA)과 디엑시드가 디메틸기로 치환된 방향족 디카복실레이트(Aromatic Dicarboxylate)인 디메틸 테레프탈레이트

(Dimethyl Terephthalate, 이하 DMT), 디메틸 이소프탈레이트(Dimethyl Isophthalate, 이하 DMI), 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 DMT를 사용한다. 본 발명에 따른 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A)를 제조함에 있어서 방향족 디카복실산은 30~45중량%, 바람직하게는 33~40중량% 사용된다. 방향족 디카복실산이 30중량% 미만으로 사용되거나, 45중량%를 초과하여 사용되는 경우에는 반응 밸런스(Reaction Balance)가 맞지 않아 반응이 진행되지 않는다.

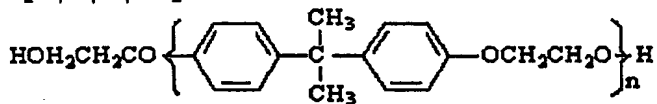
<12> 저급 디올로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올(1,4-Butane Diol), 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올 등을 사용하며 바람직하게는 1,4-부탄디올을 사용한다. 저급 디올은 15~30중량%, 바람직하게는 20~25중량% 사용한다. 15중량% 미만이거나 30중량% 초과 시에는 방향족 디카복실산의 경우와 같이 반응 밸런스(Reaction Balance)가 맞지 않아 반응이 진행되지 않는다.

<13> 폴리알킬렌옥사이드(Polyalkylene Oxide)로는 폴리옥시에틸렌 글리콜 (Polyoxyethylene glycol), 폴리옥시프로필렌 글리콜(Polyoxypropylene glycol), 폴리옥시테트라메틸렌 글리콜 (Polyoxytetramethylene glycol, 이하 PTMEG) 등이 이용될 수 있다. 이중에서도 PTMEG를 바람직하게 사용하며, 특히 수평균 분자량이 1,000~3,000 범위인 PTMEG를 사용하는 것이 좋고, 더욱 바람직하게는 수평균 분자량이 2,000인 것을 사용한다. 일반적으로 폴리에스테르계 엘라스토머의 경도는 쇼어경도-D(Shore-D)로 나타내며, 폴리알킬렌옥사이드의 함량에 의해 경도가 결정된다. 즉, 폴리알킬렌옥사이드의 함량이 많을수록 경도(쇼어경도-D)가 낮게 된다. 본 발명에서는 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A)를 제조함에 있어서 폴리알킬렌옥사이드를 20~50중량%, 바람직하게는 30~45중량% 사용한다. 폴리알킬렌옥사이드가 20중량% 미만이면 TPE

의 경도가 높아 성형 후 제품 상태에서 마찰에 의한 내 마모성이 커지게 되며, 50중량% 초과시에는 TPE 자체의 내열성이 낮아 문제가 된다.

14> 디에틸렌글리콜 비스페놀-A(DEG-BPA)는 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

15> 【화학식 1】



16> 상기 식에서 n은 1 내지 5의 양의 정수이며, 바람직하게는 1 내지 3이다.

17> 본 발명에 따른 TPE-A를 제조하는데 상기 DEG-BPA는 0.3~9.0중량%, 바람직하게는 0.5~5.0중량%, 더욱 바람직하게는 1.5~4.0중량% 사용된다. DEG-BPA가 0.3중량% 미만일 경우에는 탄성회복율 및 가공성의 증대가 미미하며, 9.0중량%를 초과하는 경우에는 TPE의 경도조절이 힘들어진다.

18> 본 발명에 따른 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A)에는 또한, 분지제 등의 첨가제가 사용될 수 있다. 분지제를 사용하면 엘라스토머의 용융점도와 용융장력을 높일 수 있다. 분지제로는 글리세롤(Glycerol), 펜타에리스리톨(Pentaerythritol), 네오펜틸글리콜(Neopentylglycol) 등을 0.05~0.10중량%의 양으로 사용하며, 바람직하게는 글리세롤을 사용한다. 분지제가 0.05중량% 미만일 경우에는 용융점도의 상승을 기대하기 어려우며, 0.10중량%를 초과하는 경우에는 TPE-A의 용융점도가 지나치게 상승하여 용융중합시 고유점도의 조절이 어려워진다.

19> 본 발명에 따른 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A)의 제조는 올리고머화 반응과 중축합 반응의 두 단계로 이루어진다. 올리고머화 반응은 140~215℃에서 3~4 시간 동안 촉매로 티타늄부톡사이드(Titaniumbutoxide, TBT)를 0.025~0.03중량% 사용하여 수행되며, 중축합 반응은

210~250℃에서 4~5 시간 동안 TBT를 0.030~0.075중량% 사용하여 760torr에서 0.3torr까지 단계적으로 감압하는 과정으로 진행된다.

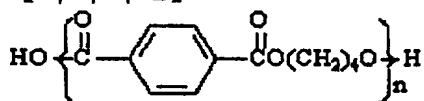
- 20> 상기 중축합 반응시 PTMEG의 분해에 의해 테트라하이드록시퓨란 (Tetrahydroxyfuran, 이하 THF)이 발생될 수 있는데, 이 THF는 휘발성이 강하며, 성형시 냄새와 가스 발생에 의한 성형품의 외관 불량을 가져올 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 THF의 발생을 최대한 억제하기 위하여 760torr 에서 0.3torr까지 한시간 동안 감압하고, 나머지 3~4시간 동안은 0.3torr 이하의 진공조건을 부여하며, 반응기의 온도는 210℃에서부터 250℃까지 2시간 동안 승온시키고, 최종 온도인 250℃에서 나머지 2~3시간 동안 유지시켜 중축합을 완료하는 방법을 사용한다.
- 21> 이러한 용융중합 반응을 거쳐 제조된 분지형 폴리에스테르계 엘라스토머 (TPE-A)는 방향족 디카복실산 30~45중량%, 저급 디올 15~30중량%, 폴리알킬렌옥사이드 20~50중량%, 및 화학식 1로 표시되는 디에틸렌글리콜 비스페놀-A 0.3~9.0 중량%를 함유하게 된다. TPE-A는 중축합 반응기의 교반기(Stirrer)에 걸리는 Torque를 기준으로 분자량을 예측하여 얻는다. 얻어진 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A)의 분자량은 고유 점도(이하 I.V)로 나타내며, 고유점도는 페놀(Phenol)/테트라클로로에탄(TCE)=50/50인 용매 하에서 측정하였을 때 1.6~1.8 dl/g의 값을 갖는다.
- 22> 본 발명의 TPE-A는 DEG-BPA가 함유되지 않은 TPE에 비하여 탄성 회복율 및 가공성이 우수하다. 즉, TPE-A는 DEG-BPA가 포함되지 않은 TPE에 비해 수지의 용융온도가 10~20℃ 낮아져 낮은 온도에서 가공을 할 수 있다. TPE-A의 용융지수(Melt Index, 이하 MI)는 230℃, 2.16kg에서 13~17g/10min, 바람직하게는 14~16g/10min의 범위를 갖는 것이 좋다.
- 23> 또한 DEG-BPA는 TPE-A의 용융온도를 낮추기 때문에 방향족 디카복실산, 저급 디올 및 폴리알킬렌옥사이드 만을 중합한 TPE에 비해 압출 후 제품 성형시 성형온도가 낮아 가공성이 우

수하다. 그러나 TPE-A 자체로는 여전히 용융점도나 용융장력이 낮아 등속.조인트 부츠나 벨로즈를 위한 압출 블로잉에 대한 최적 물성을 갖지 못한다.

<24> TPE-A의 분자량과 가교도(Cross linking degree)의 증가는 용융점도의 상승 및 용융장력의 증가로 연결되어 압출특성이 우수해질 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 상기 방법으로 제조된 TPE-A의 분자량과 가교도를 증가시키기 위한 수단으로 반응 압출시 사슬 연장제인 디이소시아네이트, 화학식 2의 폴리부틸렌테레프탈레이트(이하, PBT), 및 내가수분해제 카보디이미드를 첨가하여 반응성을 향상시킴으로써 본 발명의 열가소성 엘라스토머 수지(이하 TPE-B)를 제조하였다. 즉, TPE-A와 함께 사슬연장제 디이소시아네이트, PBT, 및 내가수분해제 카보디이미드를 함께 반응시키면 디이소시아네이트와 카보디이미드의 반응율을 높일 수 있다.

<25> 사용되는 PBT는 하기 화학식 2의 구조를 갖는다.

<26> 【화학식 2】



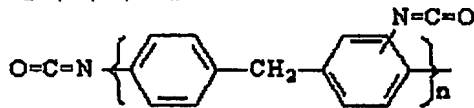
<27> 상기 식에서 n은 70 내지 100의 양의 정수이며, 바람직하게는 80 내지 90이다.

<28> 화학식 2로 표시된 PBT의 고유 점도는 0.7~1.3dl/g, 바람직하게는 0.75~1.1dl/g, 더욱 바람직하게는 0.8~0.9dl/g인 것이 좋다.

<29> TPE-B 내의 PBT 함량은 3~28중량%, 바람직하게는 3~25중량%, 더욱 바람직하게는 3~20중량% 범위로 사용한다. PBT의 함량이 3중량% 미만일 경우에는 디이소시아네이트와 카보디이미드의 완전한 반응성을 기대하기 힘들고, 28중량%를 초과할 때는 엘라스토머의 저온 충격성이 현저히 낮아지는 단점이 있다.

30> 사슬 연장제(Chain Extender)인 디이소시아네이트는 0.1~5.0중량%, 바람직하게는 0.5~3.0중량%, 더욱 바람직하게는 1.0~2.5중량% 사용한다. 디이소시아네이트로는 톨루엔 디이소시아네이트, 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 그 변성체나 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 다만, 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트는 수분과의 반응에 의해 반응성이 저하될 수 있고 보관이 용이하지 않아 압출반응시 제품의 로트별 물성편차를 조절하기 용이하지 않으므로 하기 화학식 3으로 나타내는 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트의 변성체를 사용하는 것이 바람직하다.

31> 【화학식 3】



32> 상기 식에서 n 은 1 내지 3의 양의 정수이며, $N=C=O$ 의 함량은 29~30중량%이다.

33> 화학식 3의 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트 변성체는 상온에서 액상으로 유지되어 압출시 투입이 용이하고 장기 보관성이 우수하여 제품의 로트별 물성을 최소화할 수 있다. 또한, 모노머 형태의 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트에 비해 적은 투입량으로도 용융점도의 보다 큰 상승과 성형성을 기대할 수 있고, 카보디이미드를 일부 함유하고 있어 내가수분해제의 투입량을 더욱 줄일 수 있다.

34> 한편, 카보디이미드는 내가수분해제로서 등속 조인트 부츠나 벨로즈 등의 자동차 부품에 요구되는 내구성을 만족시킨다. 본 발명에서 내가수분해제로서의 카보디이미드는 0.05~1.0중량%, 바람직하게는 0.1~0.8중량%, 더욱 바람직하게는 0.2~0.5중량%를 사용한다. 카보디이미드의 사용량이 0.05중량% 미만이면 내가수분해 특성을 얻기 힘들고, 1.0중량% 초과 시에는 가교화에 의한 가공상의 문제가 있다.

- 35> 또한, 본 발명에 따른 열가소성 엘라스토머 수지에는 열안정제, 산화방지제, 활제, 실리콘계 마스터 배치, 카본 블랙 마스터 배치(Carbon Black Master Batch) 등의 기타 첨가제가 포함될 수 있다.
- 36> 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-B)는 반응 압출에 의해 제조되며, 제조시 압출기에서의 체류시간은 50~80초, 특히 50~60초인 것이 바람직하고, 온도는 170~240℃이며, 스크류 rpm은 100~300rpm 인 것이 바람직하다.
- 37> 이러한 방법으로 제조된 본 발명의 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-B)는 TPE-A 66~96.85 중량%, 화학식 2로 표시되는 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 3~28중량%, 디이소시아네이트 0.1~5.0중량%, 및 카보디이미드 0.05~1.0중량%를 함유하게 된다. 또한, 본 발명의 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-B)는 용융지수비(MIR) 1.0~1.5, 용융장력 40mN 이상, 용융점도 40,000poise 이상의 물성을 나타내며, 열변형 온도(HDT, Heat Distortion Temperature) 75℃ 이상의 내열성을 갖는 특징이 있다.
- 38> 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 비교예에 의거하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 어떤 의미로든 본 발명의 범위가 이들에 한정되는 것은 아니다.

39> 실시예

40> 본 발명에 따른 TPE-B의 물성은 다음과 같은 항목의 측정을 통하여 확인한다.

41> 1. 쇼어경도-D (Shore-D)

- <42> TPE의 표면 경도인 쇼어경도-D는 ASTM D-2240에 의해 측정하며, 그 값이 작을수록 더욱 더 유연함을 나타낸다. 등속 조인트 부츠나 벨로즈용의 쇼어경도-D는 35~55 범위이며, 더욱 바람직하게는 40~50 범위를 필요로 한다.
- <43> 2. 용융지수 (Melt Index ; MI)
- <44> 용융지수는 ASTM D-1238에 따라 230℃, 2.16kg의 조건에서 측정한다. 압출용 TPE의 경우 용융지수는 0.5~3.0g/10min, 바람직하게는 1.0~2.0g/10min, 더욱 바람직하게는 1.0~1.5g/10min 인 것이 좋다. 용융지수가 0.5g/10min 미만일 경우에는 압출 생산성이 너무 낮으며, 3.0g/10min 초과일 경우에는 압출시 형태 안정성이 떨어진다.
- <45> 3. 용융지수비 (Melt Index Ratio, 이하 MIR)
- <46> MIR은 MI Tester 내에 체류하는 시간에 따른 MI의 비로 식은 $MIR = G2/G1$ 로 나타낸다. G1은 용융 후 1분간의 토출량(g)이며, G2는 용융 후 5분간의 토출량(g)이다. 압출용 TPE의 MIR은 1.0~1.5, 바람직하게는 1.0~1.3, 더욱 바람직하게는 1.0~1.1의 범위에 있어야 한다. MIR은 압출 성형 시에 가장 중요한 물성이며, 1.0 미만인 경우 반응압출 시 투입되는 디이소시아네이트의 반응이 완전히 이루어지지 않아 MI 측정시에도 반응이 진행되는 것을 의미한다. 따라서 1.0 미만의 경우에는 성형 시에 일관된 성형 표준을 만들기가 어려워진다. 또한 MIR이 1.5를 초과할 때에는 압출시 성형자체가 어려워진다.
- <47> 4. 용융장력
- <48> 용융장력은 Extensional Rheometer (Goeffert REOTENS 71.97)를 이용하여 측정한다. 모세관 레오미터(Capillary Rheometer)에 다이(Die)는 L/D가 32/2며, 토출 되어 나오는 용융 폴리머를 100mm/sec로 권취(take up)하여 용융상태에서의 용융장력을 측정한다. 용융장력의 값은

35~70mN이며, 더욱 바람직하게는 40~60mN의 범위를 갖는다. 35mN 미만인 경우 압출 블로잉시 프리폼의 두께분포와 형태 안정성이 떨어지며, 70mN를 초과할 때는 생산성이 저하된다.

<49> 5. 용융점도

<50> 용융점도는 RDS (Rheometric Dynamic Spectrometer)를 이용하여 압출 전단속도(Shear rate) 범위에서 230℃, 240℃, 250℃ 각각에서의 온도별 용융점도를 측정한다

<51> 6. 열변형 온도 (Heat Distortion Temperature, 이하 HDT)

<52> ASTM D 648에 따라 측정하며, 1/4" 시편을 4.16 kgf/cm² 에서 측정한다.

<53> 7. 탄성 회복율

<54> ASTM D 638에 따라 사출된 기계시편을 온도 별로 지그에 장착하여 일정시간 동안 열처리 한 후 시편의 회복율을 측정한다. 어닐링(Annealing) 후의 시편의 각도/어닐링 전의 시편의 각도의 비로 탄성 회복율을 측정한다.

<55> 8. 충격강도

<56> ASTM D 256에 따라 측정하되, 상온(23℃)과 저온(-40℃) 특성을 모두 측정한다.

<57> 9. 기계적 물성

<58> ASTM D 638, 790에 따라 인장특성 및 굴곡특성을 측정한다.

<59> 실시예 1

<60> DMT 34.6중량%, 1,4-부탄디올 21.2중량%, 분자량 2,000인 PTMEG 40.2중량%, DEG-BPA

(n=1, 한농화성 Koremul-BSA-20) 3.8중량% 및 글리세롤 0.065중량%를 올리고머화 반응기에 넣고 촉매로 TBT를 0.026중량% 가하였다. 반응온도는 140~215℃의 범위로서, 140℃에서 215℃로

120분간 승온시키며, 215℃를 유지하면서 나머지 120분간 반응시켜 반응 유출물인 메탄올의 양을 반응율로 환산하여 반응율이 99% 이상인 시점에 반응을 종결시켰다. 그 후, 촉매인 TBT 0.04중량% 및 열안정제 Irganox 1010을 0.08중량% 투입하여 중축합 반응을 수행하였다. 중축합 반응은 215℃에서 250℃로 120분간 승온시키고, 250℃를 유지하면서 나머지 120분간 반응시킴으로써 수행하였으며, 이때 760torr 에서 0.3torr까지 한시간 동안 감압하고, 나머지 3~4시간은 0.3torr 이하의 진공조건으로 하되, 최종 감압은 0.3torr 이하로 조절하여 TPE-A를 제조하였다.

- <61> 상기와 같이 제조된 TPE-A를 트윈 스크류를 갖는 압출기를 이용하여 반응 압출을 실시하였다. TPE-A 93중량%와 PBT 3.0중량%를 주성분으로 하되, 바람직한 압출특성을 얻기 위하여 화학식 3의 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트 변성체 1.0중량%, 카보디이미드 0.2중량%를 동시에 압출기에 투입하였으며, 그밖에 열안정제 0.5중량%, 산화방지제 0.5중량%, 활제 0.5중량%, 실리콘계 마스터 배치 0.6중량% 및 카본 블랙 마스터 배치(Carbon Black Master Batch) 0.7중량%를 투입하여 전체가 100중량% 되도록 하고 반응 압출을 실시하였다. 이 때 트윈 스크류형 압출기 내의 조건은 온도 170~240℃, 스크류 rpm 100~300rpm, 체류 시간 50~60초로 조절하였으며, 이렇게 하여 얻어진 TPE-B의 조성과 물성을 하기 표 1, 2에 나타내었다.

<62> 실시예 2

- <63> 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 TPE-A를 76중량% 사용하고, PBT를 20중량% 사용하는 점을 제외하고는 실시예 1에서의와 동일하게 반응시켰으며, 이렇게 하여 얻어진 TPE-B의 조성과 물성을 하기 표 1, 2에 나타내었다.

<64> 비교예 1

<65> 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 TPE-A를 96중량% 사용하고, PBT를 사용하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1에서의와 동일하게 반응시켰으며, 이렇게 하여 얻어진 TPE-B의 조성과 물성을 하기 표 1, 2에 나타내었다.

<66> 비교예 2

<67> 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 TPE-A를 66중량% 사용하고, PBT를 30중량% 사용하는 점을 제외하고는 실시예 1에서의와 동일하게 반응시켰으며, 이렇게 하여 얻어진 TPE-B의 조성과 물성을 하기 표 1, 2에 나타내었다.

<68> 비교예 3

<69> 디이소시아네이트와 카보다이미드를 사용하지 않고, 기타 첨가제를 총 4.0중량%(열안정제 0.8중량%, 산화방지제 1.2중량%, 활제 0.5중량%, 실리콘계 마스터 배치 0.8중량% 및 카본 블랙 마스터 배치 0.7중량%) 사용한 점을 제외하고는 실시예 1에서의와 동일하게 반응시켰으며, 이렇게 하여 얻어진 TPE-B의 조성과 물성을 하기 표 1, 2에 나타내었다.

<70> 비교예 4

<71> 디이소시아네이트를 사용하지 않고, 기타 첨가제를 총 3.8중량%(열안정제 0.8중량%, 산화방지제 1.0중량%, 활제 0.5중량%, 실리콘계 마스터 배치 0.8중량% 및 카본 블랙 마스터 배치

0.7중량%) 사용한 점을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 반응시켰으며, 이렇게 하여 얻어진 TPE-B의 조성과 물성을 하기 표 1, 2에 나타내었다.

<72> 비교예 5

<73> 카보디이미드를 사용하지 않고, 기타 첨가제를 총 3.0중량%(열안정제 0.6중량%, 산화방지제 0.6중량%, 활제 0.5중량%, 실리콘계 마스터 배치 0.6중량% 및 카본 블랙 마스터 배치 0.7중량%) 사용한 점을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 반응시켰으며, 이렇게 하여 얻어진 TPE-B의 조성과 물성을 하기 표 1, 2에 나타내었다.

<74> 비교예 6

<75> 압출기의 체류 시간을 40초로 하는 점을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 반응시켰으며, 이렇게 하여 얻어진 TPE-B의 조성과 물성을 하기 표 1, 2에 나타내었다.

<76> 비교예 7

<77> DEG-BPA를 첨가하지 않고 수득된 TPE를 96중량% 사용하고, PBT를 사용하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 반응시켰으며, 이렇게 하여 얻어진 TPE-B의 조성과 물성을 하기 표 1, 2에 나타내었다.

<78> 비교예 8

<79> DEG-BPA를 첨가하지 않고 수득된 TPE를 93중량% 사용하는 점을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 반응시켰으며, 이렇게 하여 얻어진 TPE-B의 조성과 물성을 하기 표 1, 2에 나타내었다.

<80> 【표 1】

| 구분 | TPE-B | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|----------|--------|---------|----------------|
| | TPE-A | TPE* | PBT | 디이소시아네이트 | 카보다이미드 | 기타첨가제** | 체류시간 (단위:초) |
| | (중량%) | (중량%) | (중량%) | (중량%) | (중량%) | (중량%) | (중량%) |
| 실시예 1 | 93 | | 3 | 1.0 | 0.2 | 2.8 | 50~60 |
| 실시예 2 | 76 | | 20 | 1.0 | 0.2 | 2.8 | 50~60 |
| 비교예 1 | 96 | | 0 | 1.0 | 0.2 | 2.8 | 50~60 |
| 비교예 2 | 66 | | 30 | 1.0 | 0.2 | 2.8 | 50~60 |
| 비교예 3 | 93 | | 3 | 0 | 0 | 4.0 | 50~60 |
| 비교예 4 | 93 | | 3 | 0 | 0.2 | 3.8 | 50~60 |
| 비교예 5 | 93 | | 3 | 1.0 | 0 | 3.0 | 50~60 |
| 비교예 6 | 93 | | 3 | 1.0 | 0.2 | 2.8 | 40 |
| 비교예 7 | | 96 | 0 | 1.0 | 0.2 | 2.8 | 50~60 |
| 비교예 8 | | 93 | 3 | 1.0 | 0.2 | 2.8 | 50~60 |

<81> * TPE: DEG-BPA를 넣지 않고 중합한 TPE

<82> ** 기타첨가제: 열 안정제, 산화 방지제, 활제, 실리콘계 마스터 배치, 및 카본 블랙 마스터 배치

<83> PBT: n=80~90, 삼양사 TRIBIT 1500

<84> 디이소시아네이트: BASF사의 Lupranate MM103C

<85> 카보다이미드: Bayer사의 Stabaxol 1

<86> 열안정제: SHIPRO Kasei사의 412S

<87> 산화방지제: 송원산업사의 Songnox 1076

<88> 활제: HENKEL사의 EP861

<89> 실리콘계 마스터 배치: DOW CORNING 사의 MB-50-010

<90> 카본 블랙 마스터 배치: 현진화학사의 BKA2

<91> 【표 2】

| 구분 | 물성 | | | | | | | | | | | |
|-------|----------------|---------------------------------|------|--------------------------------|----------------------------------|------|------------|-----------|------------------|------------------------------------|----------|-------------------------------|
| | 쇼어 경도 -D | 용융지수 ¹⁾ (g/10min) | MIR | 탄성회 복율 ²⁾ (%) | 충격강도 ³⁾ (kg cm/cm) | | HDT (℃) | Tm (℃) | 용융 장력 (mN) | 기계적 물성 (kg/cm ²) | | 용융점도 ⁴⁾ (Poise) |
| | | | | | RT ⁵⁾ | -40℃ | | | | 인장 강도 | 굴곡 강도 | |
| 실시예 1 | 42 | 1.20 | 1.05 | 38 | - | - | 75 | 184 | 65 | 93 | 155 | 48000 |
| 실시예 2 | 48 | 2.50 | 1.10 | 36 | - | - | 80 | 195 | 42 | 145 | 165 | 42000 |
| 비교예 1 | 42 | 0.90 | 0.85 | 25 | - | - | 65 | 204 | 64 | 85 | 140 | 52000 |
| 비교예 2 | 50 | 2.80 | 1.30 | 22 | - | 10 | 82 | 208 | 38 | 160 | 180 | 38000 |
| 비교예 3 | 42 | 14.0 | 1.50 | 15 | - | - | 65 | 183 | 10 | 38 | 55 | 3000 |
| 비교예 4 | 42 | 12.0 | 1.40 | 17 | - | - | 67 | 204 | 13 | 40 | 60 | 3500 |
| 비교예 5 | 42 | 1.50 | 1.15 | 30 | - | - | 72 | 204 | 60 | 80 | 140 | 45000 |
| 비교예 6 | 42 | 0.50 | 0.60 | 20 | - | - | 74 | 185 | 63 | 80 | 130 | 54000 |
| 비교예 7 | 42 | 0.85 | 0.80 | 23 | - | - | 64 | 205 | 63 | 83 | 135 | 51000 |
| 비교예 8 | 42 | 1.20 | 1.10 | 31 | - | - | 64 | 204 | 63 | 90 | 150 | 47000 |

<92> 1) 측정온도: 230℃, 하중: 2.16kg

<93> 2) 120℃ 에서 20시간 어닐링 후의 회복율

<94> 3) - : 파열없음(No Break)

<95> 4) 전단도(Shear rate)가 1 s⁻¹에서의 용융점도

<96> 5) RT : 실온

<97> 상기 표 1 및 2의 내용으로부터 확인되듯이, 비교예 1은 PBT를 넣지 않은 경우로서 실시예와 비교하여 MIR이 1.0 이하로 가공상의 문제가 생기며, 가공온도가 높고 고온에서의 탄성회복율도 낮다. 비교예 2는 저온에서의 충격강도가 낮고 가공온도가 상당히 높다. 비교예 3과

4는 압출특성이 없어 TPE-A와 동일한 압출 특성 및 기계적 강도를 보인다. 비교예 5는 실시예와 비교하여 가공온도가 높을 뿐 다른 기계적 물성은 실시예와 비슷하나 내구성이 실시예에 비해 떨어진다는 단점을 갖고 있다. 비교예 6은 비교예 1과 마찬가지로 가공상의 문제점을 나타낸다. 비교예 7과 8은 탄성 회복율이 낮고 가공온도가 높다. 특히 비교예 7은 MIR이 1.0보다 낮아 가공상의 문제점을 나타낸다.

【발명의 효과】

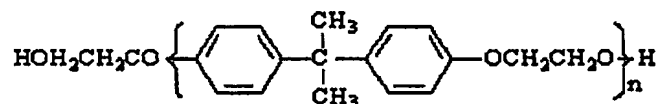
<98> 본 발명에 따라 DEG-BPA를 이용하여 용융중합하고, 압출기내에서 PBT, 디이소시아네이트, 카보디이미드 및 기타 첨가제를 이용하여 반응 압출하여 제조된 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머 수지는 압출특성이 우수하고 내열성, 내약품성, 내구성이 우수하여 자동차 부품, 특히 등속 조인트 부츠, 각종 벨로즈류 등 다양한 부분에 이용될 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

방향족 디카복실산 30~45중량%, 저급 디올 15~30중량%, 폴리알킬렌옥사이드 20~50중량%, 및 하기 화학식 1로 표시되는 디에틸렌글리콜 비스페놀-A 0.3~9.0 중량%를 함유함을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A):

[화학식 1]



상기 식에서 n은 1 내지 5의 양의 정수이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 고유 점도(I.V)가 1.6~1.8dl/g임을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A).

【청구항 3】

제1항에 있어서, 추가로 글리세롤 0.05~0.10중량%를 포함함을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A).

【청구항 4】

제1항에 있어서, 방향족 디카복실산이 테레프탈산, 이소프탈산, 1,5-디나프탈렌 디카복실산, 2,6-디나프탈렌 디카복실산, 디메틸 테레프탈레이트, 및 디메틸 이소프탈레이트로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A).

【청구항 5】

제1항에 있어서, 저급 디올이 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머 수지 (TPE-A).

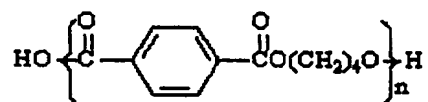
【청구항 6】

제1항에 있어서, 폴리알킬렌옥사이드가 폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 글리콜, 폴리옥시테트라메틸렌 글리콜로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-A).

【청구항 7】

제1항 내지 6항 중의 어느 한 항에 따른 TPE-A 66~96.85중량%, 하기 화학식 2로 표시되는 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 3~28중량%, 디이소시아네이트 0.1~5.0중량%, 및 카보디이미드 0.05~1.0중량%를 함유함을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-B).

[화학식 2]

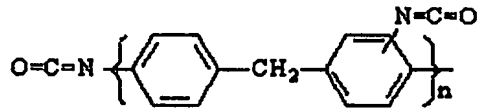


상기 화학식 2에서 n은 70 내지 100의 양의 정수이다.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 디이소시아네이트가 하기 화학식 3으로 표시되는 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트의 변성체임을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-B).

[화학식 3]



상기 화학식 3에서 n 은 1 내지 3의 양의 정수이며, $N=C=O$ 의 함량은 29 내지 30중량%이다.

【청구항 9】

제7항에 있어서, 용융지수비(MIR)가 1.0~1.5 임을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-B).

【청구항 10】

제7항에 있어서, PBT의 고유 점도가 0.7~1.3dl/g 임을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-B).

【청구항 11】

(a) 방향족 디카복실산 30~45중량%, 저급 디올 15~30중량%, 폴리알킬렌옥사이드 20~50중량%, 제1항에 정의된 디에틸렌글리콜 비스페놀-A 0.3~9.0중량%, 및 글리세롤 0.05~0.10중량%를 용융중합 반응시켜 TPE-A를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 (a)에서 제조된 TPE-A 66~96.85중량%, 제7항에 정의된 PBT 3~28중량%, 디이소시아네이트 0.1~5.0중량%, 및 카보디이미드 0.05~1.0중량%를 반응 압출시켜 TPE-B를 제조하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머 수지(TPE-B)의 제조 방법.

【청구항 12】

제11항에 있어서, 디이소시아네이트가 제8항에 정의된 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트의 변성체임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 13】

제11항에 있어서, 단계 (b)에서 압출기에서의 체류 시간이 50~80초임을 특징으로 하는 방법.